

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024375 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B22F 3/10 干319-1535 茨城県 北茨城市 華川町日場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011153 中村 篤志 (NAKAMURA, Atsushi) [JP/JP]; 干319-1535 茨城県 北茨城市 華川町日場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 1 日 (01.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 干105-0002 東京都港区 愛宕一丁目 2 番 2 号 虎ノ門 9 森ビル 3 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-263974 2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002) JP (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 干105-8407 東京都 港区 虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢作 政隆 (YAHAGI, Masataka) [JP/JP]; 干319-1535 茨城県 北茨城市 華川町日場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 伊森 徹 (IMORI, Toru) [JP/JP];
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IRON-BASED SINTERED COMPACT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 鉄系焼結体及びその製造方法

(57) Abstract: An iron-based sintered compact having rust inhibiting function which has a layer containing 0.01 to 5 atomic % of indium on the surface thereof; an iron-based sintered compact having rust inhibiting function which contains 0.01 to 5 atomic % of indium over the whole thereof; and a method for producing the iron-based sintered compact which comprises carrying out sintering in an indium vapor or in the atmosphere of a gas containing indium. The sintered compact and the method can be used for producing an iron-based sintered compact exhibiting enhanced rust inhibiting effect with ease, with little change of a conventional process.

(57) 要約: 鉄系焼結体の表面に0.01~5at%のインジウムを含有する層を備えている防錆機能を有する鉄系焼結体、又は焼結体全体に0.01~5at%のインジウムを含有する防錆機能を有する鉄系焼結体に関するものであり、インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することによって鉄を主成分とする鉄系焼結体を製造する。従来の工程を殆ど変更せずに、簡単に防錆効果を高めることができる鉄系焼結体及びその製造方法を得ることを課題とする。

WO 2004/024375 A1

明 細 書

鉄系焼結体及びその製造方法

技術分野

本発明は、焼結部品、刷子等に製造に用いる粉末冶金用混合粉に関し、特に固体潤滑剤等として使用する防錆性に優れた鉄系焼結部品等の製造に適した鉄系焼結体及びその製造方法に関する。

背景技術

一般に、焼結機械部品、焼結含油軸受、金属黒鉛刷子等の用途に使用されている鉄粉は錆び易く、一般にはベンゾトリアゾールなどの有機防錆剤を混ぜて使用されている。

しかし、これらの有機防錆剤は一時的な防錆効果を有しているが、 500°C 以上では分解又は揮発するため、通常使用される 700°C 以上の焼結温度では無くなってしまう。したがって、焼結後は防錆していない場合と同様の状態となり、非常に錆び易くなるという問題がある。

一方、焼結後の防錆性を得るために、微量の亜鉛、ビスマス、鉛等の金属粉末を、鉄を主成分とする焼結用粉末に混合して複合粉末焼結体とする提案がなされている。

しかし、これらは新たな工程を増やすこととなり、製造工程が複雑になり、またそれだけ品質にばらつきを生ずるという問題がある。またビスマスや鉛の金属粉末を混合しても、小さな粒子が分散しているだけで均一に分布しているとは言い難かった。

従来の粉末冶金用添加剤として、有機酸コバルト金属石けんを成分とする添加剤があり、これを0.1～2.0重量%添加して混合し、この混合粉末を金型成形焼結して焼結体を製造する技術が開示されている（例えば、特開平10-46201号公報参照）。

また、原子百分率で希土類元素R（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ）が10～25%、ボロンBが1～12%含み残部が鉄Feを主成分とし、Feの一部を必要に応じてCo, Ni, Al, Nb, Ti, W, Mo, V, Ga, Zn, Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0～15%の範囲で置換した希土類—鉄—ボロン系永久磁石合金粗粉にステアリン酸金属塩を添加混合した後乾式で微粉碎する技術が開示されている（例えば、特開平6-290919号公報参照）。

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルから選択した少なくとも1種に、ステアリン酸塩のうち少なくとも1種を、配合比1/20～5/1にて配合してなる永久磁石用合金粉末の成型改良剤が開示されている（例えば、特開昭61-34101号公報参照）。

発明の開示

本発明は、従来の工程を殆ど変更せずに、簡単に防錆効果を高めることができる鉄系焼結体及びその製造方法を得ることを課題とする。

本発明者らは、上記問題点を解決するために種々検討した結果、インジウムを焼結体の少なくとも表面に存在させることにより焼結後の部品においても防錆効果を著しく高めることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づいて、

1. 鉄系焼結体の表面に0.01～5 at %のインジウムを含有する層を備えていることを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体
2. 焼結体全体に0.01～5 at %のインジウムを含有することを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体
3. インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することを特徴とする鉄を主成分とする鉄系焼結体の製造方法を提供する。

発明の実施の形態

本発明の鉄系焼結体の防錆効果を高めるに当たって、粉末を成形する際に潤滑剤として微量添加するステアリン酸亜鉛に着目した。

しかし、このステアリン酸亜鉛は焼結中に散逸し、腐蝕性が高いために焼結炉を傷めるという問題があり、また防錆効果は無添加の場合と殆ど変わらないことが分かった。

上記の通り、このステアリン酸亜鉛は、単に成形する際の潤滑剤として専ら使用されるものであるが、防錆効果を高め得る材料としては不十分である。

ここで、焼結後においても防錆効果を高めることができるためには、インジウム蒸気又は亜酸化インジウム (In_2O) 等のインジウムを含有するガス雰囲気中で鉄系材料粉末を焼結することにより、少なくとも鉄系焼結体の表面に0.01～5 at %のインジウムを含有する層を形成すること、さらには焼結体全体に0.01～5 at %のインジウムを含有させることによって防錆機能を著しく高めることができることが分かった。

この防錆効果は、0.01at%以上の微量でも効果がある。5at%を超えるインジウムでも防錆効果はあるが、効果が飽和し、それ以上の添加は無駄となるので0.01～5at%のインジウムを含有させることが望ましい。

インジウムを含有するガスとしては、焼結の熱で分解する亜酸化インジウム (In_2O) 等の化合物を使用することができる。

このような条件の0.01～5at%のインジウムを含有させた焼結体であれば、成形用潤滑剤としての機能を高めるために、ステアリン酸亜鉛等の金属セッケンを粉末冶金用粉末に添加して焼結することもできる。

特に望ましいのは、低温揮発性金属の金属セッケンであり、この低温揮発性金属として、インジウムセッケン、ピスマスセッケン、ニッケルセッケン、コバルトセッケン、銅セッケン、マンガンセッケン、アルミニウムセッケンを挙げることができる。

これらは、成形用潤滑剤としての機能だけでなく、防錆効果をさらに向上させることができる。当然のことではあるが、インジウムセッケンが非常に優れた防錆効果と潤滑効果を得ることができる。

また、セッケン類としては、ステアリン酸金属セッケン、プロピオン酸金属セッケン、ナフテン酸金属セッケン等の金属セッケンが使用できる。

これによって、従来の焼結体製造の工程を大幅に変更することなく、焼結体の防錆効果を飛躍的に高めることが可能となった。

これらの金属セッケンは、鉄を主成分とする粉末冶金用金属粉末100重量部に対して、通常0.1～2.0重量部を添加するのが望ましい。

しかし、焼結体の種類に応じてこの添加量を変えることができ、必ずしも上記添加量に制限されなくても良い。すなわち、目的とする焼結体の特性を維持できる範囲において、任意に設定できる。

防錆効果を高めるための条件は、鉄系焼結体の表面に0.01～5at%のインジウムを含有する層を備えていることである。

実施例及び比較例

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで1例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

(実施例1)

鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、黒鉛粉を1.0wt%混合した。この混合粉（充填量1.5～2.5g）を成形圧6t/cm²で、約10.06mmφ×2.70～4.55mmHの試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度1150°C、焼結時間60min、インジウム蒸気を導入すると共に、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結後の焼結体の最外表層部にはインジウムが0.05at%含有されていた。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度40°C、湿度95%雰囲気中で336時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表1に示す。

表 1

	表層部の I n の含有量	耐 酸 化 性		
		9 6 時間後	1 6 8 時間後	3 3 6 時間後
実施例 1	0 . 0 5 a t %	◎変色無し	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
実施例 2	0 . 1 a t %	◎変色無し	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
実施例 3	0 . 5 a t %	◎変色無し	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
実施例 4	1 a t %	◎変色無し	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
実施例 5	3 a t %	◎変色無し	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
実施例 6	5 a t %	◎変色無し	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
実施例 7	0 . 0 5 a t %	◎変色無し 変 色	○わずかに 変 色	○わずかに 変 色
比較例 1	0 a t %	×激しく 変 色	×激しく 変 色	×激しく 変 色
比較例 2	0 a t %	×激しく 変 色	×激しく 変 色	×激しく 変 色
比較例 3	0 . 0 0 5 a t %	△やや 変 色	×激しく 変 色	×激しく 変 色

(実施例 2 ～ 6)

同様の条件で、表層部に含有するインジウム含有量を 0.1 at %、0.5 at %、1 at %、3 at %、5 at % に変化させた場合の焼結体を作製し、これらの焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度 40 ° C、湿度 95 % 雰囲気中で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を、同様に表 1 に示す。

(比較例 1)

ステアリン酸亜鉛 SZ-2000 (堺化学工業製) を使用して、鉄粉に対して、前記ステアリン酸亜鉛を 0.8 wt %、黒鉛粉を 1.0 wt % 混合した。この混合粉 (充填量 1.5 ~ 2.5 g) を成形圧 6 t / cm² で、約 10.04 mmφ × 2.73 ~ 4.58 mmH の試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度 1150 ° C、焼結時間 60 min、水素ガス雰囲気下で焼結した。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度 40 ° C、湿度 95 % 雰囲気中で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

鉄粉 (ヘガネス還元鉄粉) に対して、黒鉛粉を 1.0 wt % 混合した。この混合粉 (充填量 1.5 ~ 2.5 g) を成形圧 6 t / cm² で、約 10.06 mmφ × 2.70 ~ 4.55 mmH の試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度 1150 ° C、焼結時間 60 min、インジウム蒸気を導入せずに、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結体表面には、インジウム層は存在しない。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度 40 ° C、湿度 95 % 雰囲気中で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表 1 に示す。

(比較例 3)

同様に、鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、黒鉛粉を 1.0 wt % 混合した。この混合粉（充填量 1.5 ~ 2.5 g）を成形圧 6 t / cm² で、約 10.06 mm ϕ \times 2.70 ~ 4.55 mm H の試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度 1150 °C、焼結時間 60 min、インジウム蒸気を少量導入すると共に、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結後の焼結体の最外表層部にはインジウムが 0.005 at % 含有されていた。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度 40 °C、湿度 95 % 雰囲気中で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表 1 に示す。

(実施例 7)

合成したステアリン酸インジウム（In 含有量 12.0 重量 %）を細かく粉碎し、篩いを通して 250 メッシュ以下の微粉を得た。

鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、前記ステアリン酸インジウム（下記表 1 において「In」と略記）を 0.8 wt %、黒鉛粉を 1.0 wt % 混合した。この混合粉（充填量 1.5 ~ 2.5 g）を成形圧 6 t / cm² で、約 10.06 mm ϕ \times 2.70 ~ 4.55 mm H の試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度 1150 °C、焼結時間 60 min、インジウム蒸気を導入すると共に、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結後の焼結体の最外表層部にはインジウムが 0.05 at % 含有されていた。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度 40 °C、湿度 95 % 雰囲気中で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表 1 に示す。

本実施例の焼結体の成形性は、ステアリン酸インジウムを使用しているために極めて良好であった。

同様に、鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、ステアリン酸ビスマス（B i 含有量 12.0 重量%）、ステアリン酸ニッケル（N i 含有量 12.0 重量%）、ステアリン酸コバルト（C o 含有量 12.0 重量%）、ステアリン酸銅（C u 含有量 12.0 重量%）、ステアリン酸マンガン（M n 含有量 12.0 重量%）等のセッケン又はこれらを複合添加した場合にも、実施例 7 と同様な結果を得ることができた。

次に、表 1 から明らかなように、鉄粉に潤滑剤を添加していない比較例 1 ～ 3 は、焼結後の耐湿、耐酸化性試験では、96 時間（4 日）後に変色（腐食）を生じており、さらに時間が経過するにしたがって、次第に変色の程度が増加し、336 時間後では激しく変色した。

一方、これらに対し、本発明の実施例 1 ～ 実施例 7 では、いずれも 336 時間経過後、上記耐湿、耐酸化性試験で、わずかに変色する程度で、耐湿、耐酸化性があることが分かる。

以上から、本発明のインジウムを表層部に所定量含有する焼結体は、耐湿、耐酸化性が良好であることが確認できた。さらに、特に金属セッケンを添加した粉末冶金用混合粉を使用した場合成形性が良好となり、さらに耐食性も向上するという結果が得られた。

発明の効果

以上に示す通り、従来の焼結体製造の工程を大きく変更することなく、簡単にかつ飛躍的に防錆効果を高めることができる鉄系焼結体及びその製造方法を提供するものであり、焼結機械部品、焼結含油軸受、金属黒鉛刷子などの焼結体の防錆効果を飛躍的に高めることが可能となった。

請 求 の 範 囲

1. 鉄系焼結体の表面に0.01～5at%のインジウムを含有する層を備えていることを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体。
2. 焼結体全体に0.01～5at%のインジウムを含有することを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体。
3. インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することを特徴とする鉄を主成分とする鉄系焼結体の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2 0 0 4 年 2 月 4 日 (0 4 . 0 2 . 0 4) 国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲 2 は取り下げられた ;
他の請求の範囲は変更なし。]

1. 鉄系焼結体の表面に 0 . 0 1 ~ 5 a t % のインジウムを含有する層を備えていることを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体。
2. (削除)
3. インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することを特徴とする鉄を主成分とする鉄系焼結体の製造方法。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

「焼結体全体に 0.01～5 at% のインジウムを含有することを特徴
5 とする防錆機能を有する鉄系焼結体」である特許請求の範囲の第 2 項を削除した。

引用 (X) 文献 1 (特開平 4-176801 号公報) は、上記第 2 項を対象とするものであったが、削除されたので、新規性又は進歩性がないとする対象が無くなった。

10 その他、引用文献 2 (特公昭 64-1522 号公報及び特開 2003-3201) は、いずれも A 文献であり、本願発明と異なる発明である。

本発明は、従来の焼結体製造の工程を大きく変更することなく、簡単にかつ飛躍的に防錆効果を高めることができる鉄系焼結体及びその製造方法であり、焼結機械部品、焼結含油軸受、金属黒鉛刷子などの焼結体の防錆
15 効果を飛躍的に高めることができるという優れた効果を有する。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F1/00-5/12, C22C33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-176801 A (Kobe Steel, Ltd.), 24 June, 1992 (24.06.92), Claims (Family: none)	2 1, 3
A	JP 64-1522 B2 (Japan Powder Metallurgy Co., Ltd.), 11 January, 1989 (11.01.89), Claims; table 1; page 3, column 6, lines 11 to 16 (Family: none)	1-3
P,A	JP 2003-3201 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; page 2, column 1, lines 10 to 15 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2003 (27.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F 3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F 1/00- 5/12, C22C33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 4-176801 A (株式会社神戸製鋼所) 1992. 06. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2 1, 3
A	J P 64-1522 B2 (日本粉末合金株式会社) 1989. 01. 11, 特許請求の範囲, 第1表, 第3頁第6欄第11-16行 (ファミリーなし)	1-3
P, A	J P 2003-3201 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2003. 01. 08, 特許請求の範囲, 第2頁第1欄第10-15行 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435